

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-009744

(43)Date of publication of application : 12.01.1990

(51)Int.CI.

C04B 35/00  
B21C 1/00  
H01B 13/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 63-157991

(71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS  
MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 28.06.1988

(72)Inventor : MAEDA HIROSHI  
INOUE TADASHI  
SEKINE HISASHI  
YAMAMOTO HIROICHI  
MORI KAZUTAKA  
NUMATA KOICHI

## (54) PRODUCTION OF DENSE OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE ROD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the dense oxide superconducting wire rod by packing oxide superconducting powder into a two-layered sheath consisting, the outside layer of which consists of copper and the inside layer of silver and drawing the sheath, then subjecting the wire rod to the removal of the copper layer, a hot isostatic pressurization treatment in an inert gaseous atmosphere and a hot isostatic pressurization treatment in an oxidative atmosphere. **CONSTITUTION:** The oxide superconducting powder or the sintered body thereof is packed into the sheath, the outside layer of which consists of the copper and the inside layer of the silver. After this sheath is drawn, the wire rod is subjected to the treatment for stripping the copper of the sheath and the hot isostatic pressurization treatment in the inert gaseous atmosphere in arbitrary order. The wire rod is then subjected to the hot isostatic pressurization treatment in the oxidative atmosphere. The hot isostatic pressurization treatment in the inert gaseous atmosphere is executed under the conditions ranging, for example, 800-940° C, 1800-2200kg/cm<sup>2</sup> and 1-10 hour treatment time. The hot isostatic pressurization treatment in the oxidative atmosphere is executed under the conditions ranging, for example, 350-500° C, 1800-2200kg/cm<sup>2</sup> (about 400kg/cm<sup>2</sup> oxygen partial pressure) and 1-20 hour treatment time.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-9744

⑫ Int.Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/00  
B 21 C 1/00  
H 01 B 13/00識別記号 ZAA  
HCU C Z  
府内整理番号 8924-4G  
6778-4E  
7364-5G※

⑬ 公開 平成2年(1990)1月12日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

## ⑭ 発明の名称 繊密な酸化物超伝導線材の製造法

⑮ 特 願 昭63-157991  
⑯ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑰ 発明者 前田 弘	茨城県つくば市竹園2-810-4
⑰ 発明者 井上 康	茨城県つくば市吾妻2-909-102
⑰ 発明者 関根 久	茨城県取手市稻431-5
⑰ 発明者 山本 博一	神奈川県横浜市金沢区幸浦1丁目8番地の1 三菱重工業 株式会社基盤技術研究所内
⑰ 出願人 科学技術庁金属材料技術研究所長	東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
⑰ 出願人 三菱重工業株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
⑰ 代理人 弁理士 内田 明	外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

繊密な酸化物超伝導線材の製造法

## 2. 特許請求の範囲

外層を銅、内層を銀とするシースに酸化物超伝導粉末又はその焼結体を充填して延伸加工した後、シースの銅の剥離処理及び不活性ガス雰囲気中の熱間静水圧処理を任意の順序で行い、次いで酸化性雰囲気中の熱間静水圧処理を行うことを特徴とする繊密な酸化物超伝導線材の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、リニアモーターカー、超伝導推進船、核磁気共鳴断層撮影装置などの超伝導コイルに適用される繊密な酸化物超伝導線材の製造法に関する。

## 〔従来の技術〕

酸化物超伝導体の線材化に関しては未だ確立された製造法はない。実用化されている  $Nb_3Sn$

などの金属間化合物では  $Cu-Sn$  合金製のパイプに  $Nb$  を充填し、延伸加工した後に熱処理を施して  $Nb_3Sn$  を合成する方法が知られている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

高い臨界温度を有する酸化物超伝導体としては、例えば  $La_2NiP_4$  構造を有する  $(LaBa)_2Cu_3O_7$  や酸素欠損ペロブスカイト型の  $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $RE$  : 希土類元素) などが知られている。  $T_c$  が  $9.0 K$  を越える  $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  で酸素が  $7-8$  と示されるのは、この酸化物では酸素などにより含有する酸素量が異なることを示している。超伝導体では  $\delta \approx 0.1$  であるが、焼結に必要な温度  $900^{\circ}C$  以上では  $\delta \approx 0.9$  であると報告されている。この物質が超伝導となるには、焼結後炉冷して酸素を含有させ、 $\delta \approx 0.1$  とすることが必要である。

超伝導物質の応用には、ゼロ抵抗や完全反磁性を利用した電力貯蔵、送電、リニアモーターカー、電磁推進船などがあげられるが、これらに適用するには、超伝導体の線材化が必須であ

り、上記の高い臨界温度を有する酸化物超伝導体については未だ実用に供される難材加工法は確立されていない。

難材化の一方方法としては、銀などのパイプ中に酸化物超伝導体の粉末や焼結体を充填し、延伸加工後焼結する方法が考えられる。しかし、大気圧下で焼結したのでは充填密度は上がりず、臨界電流密度も向上しない。また、酸化物超伝導体は高温において酸素を放出するので、シースが厚いとシース内の酸化物に酸素を供給するために時間を要するという問題があつた。

本発明は上記技術水準に鑑み、従来技術におけるような問題点のない緻密な酸化物超伝導難材の製造法を提供しようとするものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

すなわち本発明は外層を銅、内層を銀とするシースに酸化物超伝導粉末又はその焼結体を充填して延伸加工した後、シースの銅の剥離処理及び不活性ガス雰囲気中の熱間静水圧処理を任意の順序で行い、次いで酸化性雰囲気中の熱間

ち、800℃より低い温度では焼結が不充分であり、940℃を越えると酸化物分解等による特性劣化が生じ、1時間未満では緻密化が不充分であり、10時間を越えても処理効果に変化が生じない傾向があるからである。

次に酸化物への酸素供給のため酸化性雰囲気中の熱間静水圧処理を行う。この時温度は550～500℃、好ましくは400～450℃、圧力は1800～2200 kg/cm<sup>2</sup> (酸素分圧400 kg/cm<sup>2</sup> 前後) で処理時間は1～20時間が適当な条件である。すなわち、350℃未満では処理効果がなく、500℃以上では銀シースが溶融してしまい、1時間未満では処理効果がなく、20時間を越えても処理効果の増加が認められない傾向にあるためである。

#### 〔実施例〕

##### 〔実施例1〕

粉末混合法によつて得た  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  粉末を外径1.5 mm、内径1.0 mmの銅パイプと外径1.0 mm内径0.5 mmの銀パイプからなるシースに充填

静水圧処理を行うことを特徴とする緻密な酸化物超伝導難材の製造法である。

#### 〔作用〕

第1に銅と銀の二層シースを用いるのは、酸化性雰囲気での熱間静水圧処理を行う前に銀シースの厚さを薄くして酸素の供給をよくするためである。つまり、銀単独では加工可能なシースの厚さに限界があるが、銅・銀の複合加工後銅を除去するとシース厚の薄い難材が得られる。なお、この銅の除去は延伸加工後でも不活性ガス雰囲気での熱間静水圧処理の後でもどちらでもよい。

第2に酸化物の緻密化を計るために熱間静水圧処理を行う。ただし、銅は高酸素圧雰囲気では融点が降低するため緻密化は不活性ガス雰囲気(アルゴン、窒素等)中で行う必要がある。この熱間静水圧処理の条件としては、温度は800～940℃、好ましくは890～910℃で圧力は1800～2200 kg/cm<sup>2</sup> で処理時間は1～10時間が適当な条件である。すなわ

し、冷間で難材加工を施して外径を5 mmとした。これから銅をエンチング除去した後、アルゴン2000 kg/cm<sup>2</sup>、900℃で2時間熱間静水圧処理を施し、次いで酸素分圧400 kg/cm<sup>2</sup> (全圧2000 kg/cm<sup>2</sup>)、500℃で2時間熱間静水圧処理を施した。以上の処理を施した超伝導難材の相対密度は98%であり、また超伝導遷移を抵抗法により測定した結果90 Kでシャープな遷移を示し、良好な酸化物超伝導難材が得られた。

##### 〔実施例2〕

実施例1と同様に延伸加工を施し、銅を除去することなく、処理温度を750℃、800℃、940℃として不活性ガス雰囲気(2000 kg/cm<sup>2</sup>)での熱間静水圧処理を5時間行つた。その結果、750℃では焼結が不充分(相対密度が変化しない)であつたが、800℃と940℃では焼結及び緻密化が確認された。

また処理温度は900℃として、処理時間を0.5, 1, 10時間として不活性ガス雰囲気で

の処理を行つたところ 0.5 時間よりは 1 及び 10 時間の加熱処理の方がより緻密化していることがわかつた。

## 〔実施例 3〕

実施例 1 と同様の処理で不活性ガス雰囲気における熱間静水圧処理を行つた繊維を用い、酸化雰囲気の熱間静水圧処理を、温度を 300, 350, 450, 500°C と変えた以外は実施例 1 と同様に行つた。その結果、300°C の処理では超伝導遷移は確認されず、他の温度条件では 90 K 付近で超伝導遷移が確認され、特に 450°C 処理において遷移がシャープであつた。

また処理温度を 450°C、処理時間を 0.5, 1, 20, 30 時間として酸化雰囲気での熱間静水圧処理を行つた。その結果、0.5 時間では臨界温度が 70 K であつたが、1 ~ 30 時間処理では  $T_c$  は 90 K であり、1 時間より 20 時間の方が遷移がシャープであり、また 20 時間と 30 時間では差は見られなかつた。

## 〔発明の効果〕

本発明によれば、致密な酸化物超伝導繊維の製造が可能となり、その工業的効果は極めて顕著なものである。

代理人	内 田 明
代理人	荻 原 光 一
代理人	安 西 篤 夫
代理人	平 石 利 子

## 第 1 頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号
// H 01 B 12/04	ZAA	7826-5G
⑥発明者 森 一 剛	神奈川県横浜市金沢区幸浦 1 丁目 8 番地の 1 三菱重工業 株式会社基盤技術研究所内	
⑥発明者 沼 田 幸 一	神奈川県横浜市金沢区幸浦 1 丁目 8 番地の 1 三菱重工業 株式会社基盤技術研究所内	